

PROCÉDE DE PREPARATION D' OBJETS A BASE DE RESINES THERMODURES

5

La présente invention se rapporte au domaine des résines thermodures, particulièrement à une formulation à base de composés thermodurcissables présentant un comportement thermoplastique et pouvant être à la fois mis en œuvre par les techniques habituelles de transformation des matériaux thermoplastiques et ayant la faculté de réagir pour former un matériau thermodur. L'invention se rapporte aussi au procédé permettant d'obtenir cette formulation et aux objets finis préparés à partir de celle-ci.

Un matériau thermodur est défini comme étant formé de chaînes polymères de longueur variable liées entre elles par des liaisons covalentes de manière à former un réseau tridimensionnel. Les matériaux thermodurs peuvent être obtenus par exemple par réaction d'une résine thermodurcissable telle qu'un époxy avec un durcisseur de type amine. Les matériaux thermodurs présentent de nombreuses propriétés intéressantes qui les font être utilisés comme adhésifs structuraux ou comme matrice pour des matériaux composites ou encore dans les applications de protection de composants électroniques.

Les matériaux époxy ont une densité de réticulation élevée, ce qui leur assure une température de transition vitreuse, T_g , élevée, qui confère au matériau d'excellentes propriétés thermomécaniques. Plus la densité de réticulation est élevée, plus haute est la T_g du matériau et par conséquent meilleures sont les propriétés thermomécaniques et plus haute est la température limite d'utilisation du matériau. Néanmoins leur mise en œuvre reste très délicate car ce sont des liquides avant réaction, ce qui ne permet pas leur manipulation.

L'utilisation et la mise en œuvre de résine époxyde pose des problèmes de manipulation. Les résines qui sont le plus souvent fluides ne peuvent être stockées facilement et leur forme liquide impose un

nombre restreint de voies de mise en œuvre. L'utilisation de solvant ou le mélange de résines solides et liquides du fait de leur masse molaire est parfois nécessaire pour pouvoir atteindre le niveau de fluidité nécessaire à l'application.

5 La demanderesse vient de trouver que des formulations spécifiques à base de matériaux thermodurcissables et d'agents régulateurs de rhéologie peuvent être transformés ou mis en œuvre par les techniques habituelles de mise en œuvre des matériaux thermoplastiques. Les objets finis ainsi préparés présentent l'aspect et
10 les propriétés thermomécaniques des matériaux thermodurs.

Les formulations de l'invention comprennent une résine thermodurcissable et un copolymère à blocs ayant au moins un bloc constitué majoritairement de motifs méthacrylate de méthyle, utilisé comme un agent de contrôle de la rhéologie. Ces matériaux peuvent être
15 fabriqués par dissolution du copolymère dans la résine thermodurcissable suivi par l'ajout du durcisseur et la réticulation à chaud. L'invention permet la fabrication d'objet complexe à base de matériaux thermodurs sans utilisation de solvant.

Le premier objet de l'invention est un procédé de préparation de
20 matériaux et d'objets thermodurs basé sur les techniques de mise en œuvre de matériaux thermoplastiques. Ce procédé peut être décrit par les étapes suivantes :

- a- préparation d'une formulation à base de matériaux thermodurcissables, par les techniques classiques telles que extrusion, calandrage, malaxage ou dissolution en réacteur
25
- b- récupération et stockage éventuel de la formulation préparée en a
- c- Préparation d'objets finis par la transformation du produit obtenu en b selon les techniques de transformation réservées habituellement aux matériaux thermoplastiques
30 que l'homme du métier connaît bien.

La formulation de l'invention comprend :

- de 1 à 80% en poids du poids total de la formulation d'un agent régulateur de rhéologie (I) comprenant au moins un copolymère à blocs choisi parmi les copolymères à blocs S-B-M, B-M et M-B-M dans
5 lesquels:
 - chaque bloc est relié à l'autre au moyen d'une liaison covalente ou d'une molécule intermédiaire reliée à l'un des blocs par une liaison covalente et à l'autre bloc par une autre liaison covalente,
 - M est un PMMA homopolymère ou un copolymère comprenant au
10 moins 50% en poids de méthacrylate de méthyle,
 - B est incompatible avec la résine thermodurcissable et avec le bloc M et sa température de transition vitreuse Tg est inférieure à la température d'utilisation du matériau thermodur,
 - S est incompatible avec la résine thermodurcissable, le bloc B et
15 le bloc M et sa Tg ou sa température de fusion Tf est supérieure à la Tg de B,
- de 20 à 99 % en poids du poids total de la formulation d'au moins une résine thermodurcissable (II)
- de 0 à 50 % en poids du poids total de la formulation d'au moins un
20 matériau thermoplastique (III).

La formulation pourra contenir sans que l'on sorte du cadre de l'invention les différentes charges organique et inorganique connues de l'homme de l'art. comme les fibres les pigments, les charges, les absorbeurs UV, les charges permettant une amélioration de la résistance
25 au feu.

La formulation de l'invention présente un comportement thermoplastique et peut être mise en œuvre par les techniques habituelles de transformation de matériaux thermoplastiques mais ayant la faculté de réagir pour former un matériau thermodur. Cette formulation
30 peut pendant la réaction se trouver dans un état parfaitement liquide ou caoutchouteux.

S'agissant du matériau thermodur il est défini comme étant formé de chaînes polymères de longueur variable liées entre elles par des liaisons covalentes de manière à former un réseau tridimensionnel.

A titre d'exemple on peut citer les cyanoacrylates, les
5 bismaleimides et les résines époxy réticulées par un durcisseur ou réticulées par polymérisation anionique ou cationique.

Parmi les cyanoacrylates on peut citer les 2-cyanoacrylic ester qui sont des matériaux thermodurs obtenus par polymérisation du monomère $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$ avec différents groupements R possibles
10 (sans nécessité d'ajouter un durcisseur).

Les formulations thermodures de type bismaléimide sont par exemple :

méthylènedianiline + benzophenone dianhydride + nadic imide
méthylènedianiline + benzophénone dianhydride + pentylacétylène
15 méthylènedianiline + anhydride maléique + maléimide.

Le matériau thermodur provient avantageusement de la réaction d'une résine époxy thermodurcissable et d'un durcisseur. Il est défini aussi comme tout produit de la réaction d'un oligomère porteur de fonctions oxirane et d'un durcisseur. De par les réactions mises en jeu
20 lors de la réaction des ces résines époxy on aboutit à un matériau réticulé correspondant à un réseau tridimensionnel plus ou moins dense selon les caractéristiques de base des résines et durcisseurs employés.

On entend par résine époxy, désignée ci-après par E, tout composé organique possédant au moins deux fonctions de type oxirane, polymérisable par ouverture de cycle. Le terme "résines époxy" désigne
25 toutes les résines époxy usuelles liquides à température ambiante (23°C) ou à température plus élevée. Ces résines époxy peuvent être monomériques ou polymériques d'une part, aliphatiques, cycloaliphatiques, hétérocycliques ou aromatiques d'autre part. A titre
30 d'exemples de telles résines époxy, on peut citer le diglycidyl éther de résorcinol, le diglycidyl éther de bisphénol A, le triglycidyl p-amino phénol, le diglycidyléther de bromo-bisphénol F, le triglycidyléther de m-

amino phénol, le tétraglycidyl méthylène dianiline, le triglycidyl éther de (trihydroxyphényl) méthane, les polyglycidyl éthers de phénol-formaldéhyde novolac, les polyglycidyls éthers d'orthocrésol novolac et les tétraglycidyl éthers de tétraphényl éthane. Des mélanges d'au moins
5 deux de ces résines peuvent aussi être utilisés.

On préfère les résines époxy possédant au moins 1.5 fonctions oxirane par molécule et plus particulièrement les résines époxy contenant entre 2 et 4 fonctions oxirane par molécule. On préfère également les résines époxy possédant au moins un cycle aromatique
10 comme les diglycidyls éthers de bisphénol A.

S'agissant du durcisseur de manière générale on utilise comme durcisseurs les durcisseurs des résines époxy qui réagissent à température ambiante ou à des températures supérieures à la température ambiante. A titre d'exemples non limitatif on peut citer :

- 15 • Les anhydrides d'acide, parmi lesquels l'anhydride succinique,
- Les polyamines aromatiques ou aliphatiques, parmi lesquelles la diamino diphényl sulphone (DDS) ou encore la méthylène dianiline ou encore la 4,4'-Méthylènebis-(3-chloro-2,6-diéthylaniline) (MCDEA),
- 20 • La dicyandiamide et ses dérivées.
- Les imidazoles
- Les acides polycarboxyliques
- Les polyphénols

S'agissant du copolymère à blocs S-B-M M est constitué de monomères de méthacrylate de méthyle ou contient au moins 50% en
25 masse de méthacrylate de méthyle, de préférence au moins 75% en masse de méthacrylate de méthyle. Les autres monomères constituant le bloc M peuvent être des monomères acryliques ou non, être réactifs ou non. Par monomère réactif on entend : un groupement chimique capable
30 de réagir avec les fonctions oxiranes des molécules époxy ou avec les groupements chimiques du durcisseur. A titre d'exemples non limitatif de fonctions réactives on peut citer : les fonctions oxiranes, les fonctions

amines, les fonctions carboxy. Le monomère réactif peut être l'acide (meth)acrylique ou tout autre monomère hydrolysable conduisant à ces acides. Parmi les autres monomères pouvant constituer le bloc M on peut citer à titre d'exemple non limitatif le méthacrylate de glycidyle le
5 méthacrylate de tertibutyle. Avantageusement M est constitué de PMMA syndiotactique à au moins 60%.

Avantageusement la Tg de B est inférieure à 0°C et de préférence inférieure à -40°C.

Le monomère utilisé pour synthétiser le bloc B élastomérique peut
10 être un diène choisi parmi le butadiène, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-phényl-1,3-butadiène. B est choisi avantageusement parmi les poly(diènes) notamment poly(butadiène), poly(isoprène) et leurs copolymères statistiques, ou encore parmi les poly(diènes) partiellement ou totalement hydrogénés. Parmi les
15 polybutadiènes on utilise avantageusement ceux dont la Tg est la plus faible, par exemple le polybutadiène-1,4 de Tg (vers -90° C) inférieure à celle du polybutadiène-1,2. (vers 0° C). Les blocs B peuvent aussi être hydrogénés. On effectue cette hydrogénation selon les techniques habituelles.

20 Le monomère utilisé pour synthétiser le bloc B élastomérique peut être aussi un (meth)acrylate d'alkyle, on obtient les Tg suivantes entre parenthèses suivant le nom de l'acrylate: l'acrylate d'éthyle (-24°C), l'acrylate de butyle; (-54°C), l'acrylate de 2-éthylhexyle (-85°C), l'acrylate d'hydroxyéthyle (-15°C) et le méthacrylate de 2-éthylhexyle (-10°C). On
25 utilise avantageusement l'acrylate de butyle. Les acrylates sont différents de ceux du bloc M pour respecter la condition de B et M incompatibles.

De préférence les blocs B sont constitués en majorité de polybutadiène-1,4 .

La Tg ou la Tf de S est avantageusement supérieure à 23°C et de
30 préférence supérieure à 50°C. A titre d'exemple de blocs S on peut citer ceux qui dérivent de composés vinylaromatiques tels que styrène, α -méthyl styrène, vinyltoluène, et celles qui dérivent d'alkyl esters des

acides acrylique et/ou méthacrylique ayant de 1 à 18 atomes de carbone dans la chaîne alkyle. Dans ce dernier cas les acrylates sont différents de ceux du bloc M pour respecter la condition de S et M incompatibles.

Le tribloc S-B-M a une masse molaire moyenne en nombre qui
5 peut être comprise entre 10000 g/mol et 500000 g/mol, de préférence comprise entre 20000 et 200000 g/mol. Le tribloc S-B-M avantageusement a la composition suivante exprimée en fraction massique, le total étant 100% :

M : entre 10 et 80% et de préférence entre 15 et 70%.

10 B : entre 2 et 80% et de préférence entre 5 et 70%.

S : entre 10 et 88% et de préférence entre 15 et 85%.

Les copolymères blocs utilisés dans les matériaux de la présente invention peuvent être fabriqués par polymérisation anionique par
15 exemple selon les procédés décrits dans les demandes de brevet EP 524.054 et EP 749.987.

Avantageusement la proportion de modifiant choc est de 10 à 60% pour respectivement 90 à 40% de résine thermodure.

S'agissant du dibloc S-B les blocs S et B sont incompatibles et
20 ils sont constitués des mêmes monomères et éventuellement comonomères que les blocs S et les blocs B du tribloc S-B-M. Les blocs S et B peuvent être identiques ou différents des autres blocs S et B présents dans les autres copolymères blocs du modifiant choc dans le matériau thermodur.

25 Le dibloc S-B a une masse molaire moyenne en nombre qui peut être comprise entre 10000 g/mol et 500000 g/mol, de préférence comprise entre 20000 et 200000 g/mol. Le dibloc S-B est avantageusement constitué d'une fraction massique en B comprise entre 5 et 95% et de préférence entre 5 et 60%.

30 **Selon une forme préférée de l'invention** l'agent régulateur de rhéologie comprend au moins un copolymère bloc S-B-M et au moins un

copolymère bloc S-B. Il comprend avantageusement entre 5 et 80% de dibloc S-B pour respectivement de 95 à 20% de tribloc S-B-M.

De plus l'avantage de ces compositions est qu'il n'est pas nécessaire de purifier le S-B-M à l'issue de sa synthèse. En effet les S-B-M sont en général préparés à partir des S-B et la réaction conduit souvent à un mélange de S-B et S-B-M qu'on sépare ensuite pour disposer de S-B-M.

Selon une forme avantageuse une partie du S-B-M peut être remplacée par un dibloc S-B. Cette partie peut être jusqu'à 70% en poids du S-B-M.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant tout ou partie du tribloc S-B-M par un pentabloc M-S-B-S-M ou M-B-S-B-M. Ils peuvent être préparés par polymérisation anionique comme les di ou triblocs cités plus haut mais en utilisant un amorceur difonctionnel. La masse molaire moyenne en nombre de ces pentablocs est dans les mêmes intervalles que celle des triblocs S-B-M. La proportion des deux blocs M ensemble, des deux blocs B ou S ensemble est dans les mêmes intervalles que les proportions de S, B et M dans le tribloc S-B-M.

Les formulations de l'invention peuvent être préparées par mélange de la résine thermodure non encore réticulée à l'aide d'un dispositif de mélange conventionnel. On pourra utiliser toutes les techniques thermoplastiques permettant de réaliser un mélange homogène entre la résine thermodurcissable et l'agent régulateur tel que l'extrusion, le calandrage, l'injection ou le pressage. Le produit obtenu pouvant se trouver sous la forme de granulés, de feuille ou de film. Le matériau ainsi obtenu non réagi ou partiellement réagi pourra ainsi se présenter sous la forme d'un matériau caoutchoutique manipulable. Cette mise en œuvre se fera à une température où la cinétique de réaction du matériau thermodurcissable est lente. Dans l'étape [c], au cours de la mise en oeuvre sous la forme d'objet fini et par simple augmentation de la température la résine thermodurcissable sera transformée en matériau thermodur. Lors de l'augmentation de

température le matériau caoutchoutique en cours de réaction pourra selon la nature de la résine (II) et de l'agent(I) utilisé repasser à l'état liquide ou rester à l'état caoutchoutique.

Il est évident que cette invention peut être appliquée à une résine
5 liquide réactive pouvant former après réaction un polymère linéaire ou branché présentant un comportement thermoplastique, On peut avec succès appliquer cette démarche par exemple au résine acrylique sans sortir du cadre de l'invention.

Les objets finis de l'invention peuvent être utilisés dans diverses
10 industries. A titre indicatif et non limitatif on peut en citer par exemple l'utilisation dans l'industrie de tube haute pression et haute température pouvant être réalisés par extrusion de mélange DGEBA – MDEA avec 50 % de SBM à 150°C puis mis en forme à la température désirée et réticulée par augmentation de la température sans pour autant dépasser
15 la température permettant la liquéfaction de la formulation.

L'utilisation de cette résine pourra aussi se faire sous forme de films d'épaisseur inférieurs à 100 µm ou feuille ayant été préparés par extrusion gaine, par extrusion cast ou encore par calandrage. Cette extrusion se fera à une température permettant d'éviter un avancement
20 de la réaction trop important puis ces films ou feuilles pourront être collés sur un substrat et enfin réticulés par augmentation de la température ou tout simplement stockés à une température où la cinétique de réaction est lente par exemple 0°C.

La partie expérimentale décrite ci-après illustre l'invention sans en
25 limiter la portée.

Conditions de cuisson :

Ce sont les conditions habituelles.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en ajoutant dans la formulation les additifs habituels, tel que des thermoplastiques comme
30 les polyethersulfones, les polysulfones, les polyetherimides, les polyphénylène éthers

On a utilisé les produits suivants :

Résine époxy : il s'agit d'un éther diglycidique du Bisphénol A (DGEBA) de masse molaire 383 g/mol avec un nombre moyen de
5 groupe hydroxyle pour un groupe époxy de $n = 0.075$, commercialisé par la société Ciba Geigy sous la référence commerciale LY556.

Durcisseur : il s'agit d'un durcisseur **amine** qui est une diamine aromatique, la 4,4'-Méthylènebis-(3-chloro-2,6-diéthylaniline) commercialisé par la société Lonza sous la référence commerciale
10 LONZACURE M-DEA. Ce produit est caractérisé par un point de fusion compris entre 87°C et 90°C et une masse molaire de 310 g/mol.

SBM1 : il s'agit d'un copolymère tribloc S-B-M dans lequel S est du polystyrène, B est du polybutadiène et M du PMMA contenant 22% en fraction massique de Polystyrène, 9% en fraction massique de
15 Polybutadiène et 69% en masse de polyméthacrylate de méthyle, obtenu par polymérisation anionique successivement d'un bloc polystyrène de masse molaire moyenne en nombre 7000 g/mol, d'un bloc polybutadiène de masse 11000 g/mol et d'un bloc polyméthacrylate de méthyle de masse molaire moyenne en nombre 84000 g/mol. Ce produit a été
20 préparé suivant le mode opératoire décrit dans EP 524-054 et dans EP 749.987. Ce produit présente trois transitions vitreuses, l'une de -90°C, l'autre de 95°C et la troisième de 130°C.

SBM2 : il s'agit d'un copolymère tribloc S-B-M dans lequel S est du polystyrène, B est du polybutadiène et M du PMMA contenant 12% en
25 fraction massique de Polystyrène, 18% en fraction massique de Polybutadiène et 70% en masse de polyméthacrylate de méthyle, obtenu par polymérisation anionique successivement d'un bloc polystyrène de masse molaire moyenne en nombre 14000 g/mol, d'un bloc polybutadiène de masse 22000 g/mol et d'un bloc polyméthacrylate de
30 méthyle de masse molaire moyenne en nombre 85000 g/mol. Ce produit a été préparé suivant le mode opératoire décrit dans EP 524-054 et dans

EP 749.987. Ce produit présente trois transitions vitreuses, l'une de – 90°C, l'autre de 95°C et la troisième de 130°C.

5 Réalisation des mélanges contenant d'autre type d'agent régulateur comme les Core-Shell ou les SBS.

Les particules cœur-écorce sont dispersées dans la DGEBA à l'aide d'une calandre. Les cycles sont de 10 minutes de mélangeage suivies de 10 minutes de repos. Le mélange est alors porté à 100°C (au-dessus de la température de fusion de l'amine) et la diamine est
10 dispersée pendant 10 minutes

Conditions de cuisson :

Les mélanges sont cuits pendant 2 heures à 220°C.
15

Mesure de la température de transition vitreuse, Tg par analyse thermomécanique :

Le mesure de Tg a été réalisée par analyse mécanique dynamique sur les échantillons post-cuits à l'aide d'un appareil
20 Rhéométrique (Rheometrics Solid Analyser RSAII). Les échantillons de forme parallélépipédiques (1*2.5*34mm³) sont soumis à un balayage en température entre 50 et 250°C à une fréquence de traction de 1Hz. La température de transition vitreuse est prise au maximum de tan δ.

25 Mesure de gonflement :

Un échantillon de forme parallélépipédique de dimension 20x20x1 mm est placé dans un bêcher de 100ml rempli de toluène pendant une durée de 15 jours. Le bêcher est maintenu hermétiquement clos, à température ambiante. Après 15 jours d'immersion l'échantillon est
30 prélevé et sa masse contrôlée. Le pourcentage de gonflement est obtenu par l'équation suivante :

$$\% \text{gonflement} = (m_{15\text{jours}} - m_{\text{initiale}}) / m_{\text{initiale}}$$

L'échantillon est ensuite séché et pesé à nouveau afin de contrôler qu'aucun des constituants du matériau n'a été solubilisé par le toluène.

Exemple 1 (selon l'invention)

5 Sur un mélangeur à rouleau sont introduits 40 gr de SBM de composition 203050 et de masse molaire moyenne en nombre du bloc PS 7000 gr/mole ainsi que 60 gr de mélange époxyde DGEBA DER332® de la société DOW chemicals de masse molaire 348,5 gr/mole et d'amine MDEA de la société Lonza. Le DGEBA ainsi que la MDEA sont
10 introduits dans le mélange à stoechiométrie soit 41,53 gr de DGEBA et 18,47 gr de MDEA. Le mélange est réalisé à 150°C. Ce mélange est tout d'abord pressé sous forme de plaque transparente de 1 mm d'épaisseur, son allongement à rupture en traction est de 650 % et sa température de transition vitreuse est de 0°C. Ce mélange
15 est ensuite cuit à 220°C pendant 2 h. ce mélange présente une température de liquéfaction de 150°C. La température de transition vitreuse de la plaque obtenue est de 154°C et aucun gonflement dans le toluène n'est observable.

20. Exemple 2 (Selon l'invention)

Sur un mélangeur à rouleau sont introduits 40 gr de SBM de composition 203050 et de masse molaire moyenne en nombre du bloc
PS 25000 gr/mole ainsi que 60 gr de mélange époxyde DGEBA DER332® de la société DOW chemicals de masse molaire 348,5 gr/mole
25 et d'amine MDEA. Le DGEBA ainsi que la MDEA sont introduits dans le mélange à stoechiométrie soit 41,53 gr de DGEBA et 18,47 gr de MDEA. Le mélange est réalisé à 150°C. Ce mélange est tout d'abord pressé sous forme de plaque transparente de 1 mm d'épaisseur, son allongement à rupture en traction est de 700 % et sa température de
30 transition vitreuse est de 0°C. Ce mélange est ensuite cuit à 220°C pendant 2 h. ce mélange présente une température de liquéfaction de

230°C. La température de transition vitreuse de la plaque obtenue est de 155°C et aucun gonflement dans le toluène n'est observable.

Exemple 3 (selon l'invention)

5 Sur un mélangeur à rouleau sont introduits 30 gr de SBM de composition 203050 et de masse molaire moyenne en nombre du bloc PS 7000 gr/mole, 10 gr de PPO® Blendex 803 de la société Générale Electrique ainsi que 60 gr de mélange époxyde DGEBA DER332® de la société DOW chemicals de masse molaire 348,5 gr/mole et d'amine
10 MDEA. Le DGEBA ainsi que la MDEA sont introduits dans le mélange à stoéchiométrie soit 41,53 gr de DGEBA et 18,47 gr de MDEA. Le mélange est réalisé à 150°C. Ce mélange est tout d'abord pressé sous forme de plaque transparente de 1 mm d'épaisseur, son allongement à rupture en traction est de 620 % et sa température de transition vitreuse
15 est de 0°C. Ce mélange est ensuite cuit à 220°C pendant 2 h. ce mélange présente une température de liquéfaction de 230°C. La température de transition vitreuse de la plaque obtenue est de 158°C et aucun gonflement dans le toluène n'est observable.

20. Exemple 4 (comparatif).

Sur un mélangeur à rouleau sont introduits 40 gr de copolymère à bloc SBS et 60 gr mélange époxyde DGEBA DER332® de la société DOW chemicals de masse molaire 348,5 gr/mole et d'amine MDEA. Le DGEBA ainsi que la MDEA sont introduits dans le mélange à
25 stoéchiométrie soit 41,53 gr de DGEBA et 18,47 gr de MDEA. Le mélange obtenu lors du refroidissement est opaque, macroséparé et ne présente aucune cohésion.

Exemple 5 (comparatif)

30 Sur un mélangeur à rouleau sont introduits 40 gr de core shell de type paraloid KM355®, cette particule cœur écorce possède un cœur constitué principalement d'acrylate de butyle et une écorce en

polyméthacrylate de méthyle et 60 gr mélange époxyde DGEBA DER332® de la société DOW chemicals de masse molaire 348,5 gr/mole et d'amine MDEA. Le DGEBA ainsi que la MDEA sont introduits dans le mélange à stoéchiométrie soit 41,53 gr de DGEBA et 18,47 gr de MDEA.

- 5 Le mélange obtenu lors du refroidissement est translucide et ne présente aucune cohésion.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'objets à base de résine thermodule suivant les étapes suivantes :

- 5 a- Préparation d'une formulation à base de matériaux thermodurcissables
- b- récupération et stockage éventuel de la formulation préparée en a
- c- Préparation d'objets finis par la transformation du produit
- 10 obtenu en b selon les techniques de transformation réservées habituellement aux matériaux thermoplastiques.

2. Procédé suivant la revendication 1 caractérisé en ce qu'on prépare par extrusion, calandrage ou dissolution en réacteur une

15 formulation comprenant :

- de 1 à 80% en poids du poids total de la formulation d'un agent régulateur de rhéologie (I) comprenant au moins un copolymère à blocs choisi parmi les copolymères à blocs S-B-M, B-M et M-B-M dans lesquels:
- 20 ➤ chaque bloc est relié à l'autre au moyen d'une liaison covalente ou d'une molécule intermédiaire reliée à l'un des blocs par une liaison covalente et à l'autre bloc par une autre liaison covalente,
- M est un PMMA homopolymère ou un copolymère comprenant au moins 50% en poids de méthacrylate de méthyle,
- 25 ➤ B est incompatible avec la résine thermodurcissable et avec le bloc M et sa température de transition vitreuse T_g est inférieure à la température d'utilisation du matériau thermodur,
- S est incompatible avec la résine thermodurcissable, le bloc B et le bloc M et sa T_g ou sa température de fusion T_f est supérieure à la T_g de B,
- 30 - de 20 à 99 % en poids du poids total de la formulation d'au moins un matériau thermodurcissable (II)

- de 0 à 50 % en poids du poids total de la formulation d'au moins un matériau thermoplastique (III),
la formulation peut contenir en outre des charges organique et inorganique telles que les fibres, les pigments, les absorbeurs UV et/ou
5 les charges permettant une amélioration de la résistance au feu.

3. Procédé suivant la revendication 2 caractérisé en ce qu'au cours de l'étape (a) le matériau thermodurcissable (II) est mélangé à l'agent (I) dans des conditions de mise en œuvre ou la cinétique de
10 réaction de (II) est lente, puis dans une deuxième étape où par augmentation de la température ou tout autre moyen on permet l'initiation de la réaction.

4. Procédé suivant la revendication 2 ou 3 caractérisé en ce que
15 les blocs M des copolymères à blocs sont constitués de PMMA syndiotactique à au moins 60%.

5. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 4 caractérisé en ce que les blocs M des copolymères à blocs comprennent des
20 monomères réactifs, avantageusement le méthacrylate de glycidyle, le méthacrylate de tertiobutyle ou l'acide acrylique.

6. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 5 caractérisé en ce que la Tg des blocs B des copolymères à blocs est inférieure à 0°C,
25 et de préférence inférieure à -40°C.

7. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 6 caractérisé en ce que les blocs B des copolymères à blocs sont constitués en majorité de polybutadiène-1,4.
30

8. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 7 caractérisé en ce que les diènes du bloc B sont hydrogénés.

9. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 6 caractérisé en ce que le bloc B est constitué de poly(acrylate de butyle).

5 10. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 9 caractérisé en ce que la Tg ou la Tf de S est supérieure à 23°C et de préférence supérieure à 50°C.

10 11. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 10 caractérisé en ce que S est du polystyrène.

15 12. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 11 caractérisé en ce que la masse molaire moyenne en nombre des copolymères à blocs peut être comprise entre 10000 g/mol et 500000 g/mol.

 13. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 12 caractérisé en ce que la masse molaire moyenne en nombre des copolymères à blocs peut être comprise entre 20000 g/mol et 200000 g/mol.

20 14. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 13 caractérisé en ce que la proportion de l'agent (I) est de 1 à 35% pour respectivement 99 à 65% de (II) et avantageusement de 8 à 32% pour respectivement 92 à 68% de (II):

25 15. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 14 caractérisé en ce que l'agent régulateur (I) comprend au moins un des copolymères blocs M-B-M, S-B-M et au moins un polymère choisi parmi les cœur-écorce (A), les élastomères fonctionnalisés, les copolymères blocs S-B et les caoutchoucs réactifs ATBN ou CTBN.

30

16. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 15 caractérisé en ce que les blocs S et B du dibloc S-B sont ceux des revendications 7 à 11.

5 17. Procédé suivant la revendication 16 caractérisé en ce que le dibloc S-B a une masse molaire moyenne en nombre qui peut être comprise entre 10000 g/mol et 500000 g/mol.

10 18. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 17 caractérisé en ce que le modifiant choc comprend au moins un copolymère bloc S-B-M et au moins un copolymère bloc S-B.

15 19. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 18 caractérisé en ce que le modifiant choc comprend au moins un copolymère bloc S-B-M et au moins un polymère cœur-écorce (A).

20 20. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 19 caractérisé en ce que le modifiant choc comprend au moins un copolymère bloc S-B-M, au moins un caoutchouc réactif ATBN ou CTBN et éventuellement un copolymère bloc S-B.

25 21. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 20 caractérisé en ce que tout ou partie du tribloc S-B-M est remplacée par un pentabloc M-S-B-S-M ou M-B-S-B-M.

 22. Procédé suivant l'une des revendications 2 à 21 caractérisé en ce que la résine therm durcissable est une résine époxy therm durcissable et un durcisseur.

30 23. Procédé suivant l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le produit obtenu en b est sous la forme de granulés

24. Procédé suivant la revendication 23 caractérisé en ce que les granulés sont stockés sans limitation de temps.

5 **25.** Procédé suivant l'une des revendications 1 à 22 caractérisé en ce que le produit obtenu en b est sous la forme de feuille.

26. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 22 caractérisé en ce que le produit obtenu en b est sous la forme de film.

10

27. Procédé suivant la revendication 27 ou 28 caractérisé en ce que la feuille ou le film est stocké sans limitation de temps à une température inférieure à 0°C.

15 **28.** Procédé suivant l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'objet fini selon c est un tube.

29. Utilisation du tube de la revendication 28 pour les applications hautes pression ou haute température.

20

30. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 27 caractérisé en ce que l'objet fini selon c est une plaque.

31. Utilisation de la plaque de la revendication 30 comme matériau pouvant être thermoformé et utilisé dans l'industrie automobile.

25

32. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 27 caractérisé en ce que l'objet fini selon c est une feuille.

30 **33.** Utilisation de la feuille de la revendication 32 comme matériau destiné aux applications électriques et électroniques.

34. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 27 caractérisé en ce que l'objet fini selon c est un film.

35. Utilisation du film de la revendication 34 comme matériau
5 destiné aux applications revêtement.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/02048

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J5/00 C08G59/18 C08L63/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 809 741 A (ATOFINA) 7 December 2001 (2001-12-07) page 6, line 16 -page 13, line 10 page 14, line 4-15 page 1, line 11-15 -page 4, line 3-5 ---	1-23, 32, 33
X	GB 1 453 516 A (DAINIPPON TORYO KK) 27 October 1976 (1976-10-27) page 1, line 10-42 page 4, line 7-20 ---	1, 28
X	US 3 536 654 A (LANTZ WILLIAM L ET AL) 27 October 1970 (1970-10-27) column 9, line 5-28; example 1 ---	1, 26, 34, 35
X	EP 1 279 688 A (TORAY COMPOSITES AMERICA INC) 29 January 2003 (2003-01-29) page 10, line 15-35 ---	1, 32
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the International filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

16 January 2004

Date of mailing of the International search report

26/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lartigue, M-L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 03/02048

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 870 790 A (CECA SA ;ASAHI DENKA KOGYO KK (JP)) 14 October 1998 (1998-10-14) page 7, line 52-55 page 8, line 5-35 ---	1,30,31
X	GB 2 046 270 A (NIPPON SODA CO) 12 November 1980 (1980-11-12) page 1, line 47-58 page 5, line 18 -----	1,33

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/02048

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2809741	A	07-12-2001	FR 2809741 A1	07-12-2001
			AU 6244601 A	11-12-2001
			CA 2410674 A1	06-12-2001
			CN 1441830 T	10-09-2003
			EP 1290088 A1	12-03-2003
			WO 0192415 A1	06-12-2001
			JP 2003535181 T	25-11-2003
GB 1453516	A	27-10-1976	NONE	
US 3536654	A	27-10-1970	US 3409590 A	05-11-1968
			BE 708527 A	27-06-1968
			CH 496046 A	15-09-1970
			DE 1745425 A1	02-09-1971
			FR 1548130 A	29-11-1968
			GB 1164049 A	10-09-1969
			JP 48023000 B	10-07-1973
			NL 6717664 A	28-06-1968
			US 3533985 A	13-10-1970
EP 1279688	A	29-01-2003	US 2003082385 A1	01-05-2003
			EP 1279688 A1	29-01-2003
			JP 2003128764 A	08-05-2003
			US 2003124355 A1	03-07-2003
EP 0870790	A	14-10-1998	WO 9706199 A1	20-02-1997
			AU 3191095 A	05-03-1997
			EP 0870790 A1	14-10-1998
GB 2046270	A	12-11-1980	JP 1417989 C	22-12-1987
			JP 55137125 A	25-10-1980
			JP 62027093 B	12-06-1987
			DE 3014008 A1	16-10-1980
			FR 2453874 A1	07-11-1980
			NL 8002143 A	14-10-1980

PCT/FR 03/02048

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 809 741 A (ATOFINA) 7 décembre 2001 (2001-12-07) page 6, ligne 16 -page 13, ligne 10 page 14, ligne 4-15 page 1, ligne 11-15 -page 4, ligne 3-5 ---	1-23, 32, 33
X	GB 1 453 516 A (DAINIPPON TORYO KK) 27 octobre 1976 (1976-10-27) page 1, ligne 10-42 page 4, ligne 7-20 ---	1, 28
X	US 3 536 654 A (LANTZ WILLIAM L ET AL) 27 octobre 1970 (1970-10-27) colonne 9, ligne 5-28; exemple 1 ---	1, 26, 34, 35
X	EP 1 279 688 A (TORAY COMPOSITES AMERICA INC) 29 janvier 2003 (2003-01-29) page 10, ligne 15-35 ---	1, 32

-/--

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 janvier 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26/01/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, T.x. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lartigue, M-L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 03/02048

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 870 790 A (CECA SA ; ASAHI DENKA KOGYO KK (JP)) 14 octobre 1998 (1998-10-14) page 7, ligne 52-55 page 8, ligne 5-35	1, 30, 31
X	GB 2 046 270 A (NIPPON SODA CO) 12 novembre 1980 (1980-11-12) page 1, ligne 47-58 page 5, ligne 18	1, 33

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 03/02048

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2809741	A	07-12-2001	FR 2809741 A1	07-12-2001
			AU 6244601 A	11-12-2001
			CA 2410674 A1	06-12-2001
			CN 1441830 T	10-09-2003
			EP 1290088 A1	12-03-2003
			WO 0192415 A1	06-12-2001
			JP 2003535181 T	25-11-2003
GB 1453516	A	27-10-1976	AUCUN	
US 3536654	A	27-10-1970	US 3409590 A	05-11-1968
			BE 708527 A	27-06-1968
			CH 496046 A	15-09-1970
			DE 1745425 A1	02-09-1971
			FR 1548130 A	29-11-1968
			GB 1164049 A	10-09-1969
			JP 48023000 B	10-07-1973
			NL 6717664 A	28-06-1968
			US 3533985 A	13-10-1970
EP 1279688	A	29-01-2003	US 2003082385 A1	01-05-2003
			EP 1279688 A1	29-01-2003
			JP 2003128764 A	08-05-2003
			US 2003124355 A1	03-07-2003
EP 0870790	A	14-10-1998	WO 9706199 A1	20-02-1997
			AU 3191095 A	05-03-1997
			EP 0870790 A1	14-10-1998
GB 2046270	A	12-11-1980	JP 1417989 C	22-12-1987
			JP 55137125 A	25-10-1980
			JP 62027093 B	12-06-1987
			DE 3014008 A1	16-10-1980
			FR 2453874 A1	07-11-1980
			NL 8002143 A	14-10-1980

Cadre n° VIII.iv) DÉCLARATION : QUALITÉ D'INVENTEUR

(seulement aux fins de la désignation des États-Unis d'Amérique)

La déclaration doit être conforme au libellé standard suivant prévu à l'instruction 214; voir les notes relatives aux cadres n° VIII, VIII.i) à v) (généralités) et les notes spécifiques au cadre n° VIII.iv). Si ce cadre n'est pas utilisé, cette feuille ne doit pas être incluse dans la requête.

**Déclaration relative à la qualité d'inventeur (règles 4.17.iv) et 51bis.1.a)iv))
aux fins de la désignation des États-Unis d'Amérique :**

Par la présente, je déclare que je crois être le premier inventeur original et unique (si un seul inventeur est mentionné ci-dessous) ou l'un des premiers co-inventeurs (si plusieurs inventeurs sont mentionnés ci-dessous) de l'objet revendiqué pour lequel un brevet est demandé.

La présente déclaration a trait à la demande internationale dont elle fait partie (si la déclaration est déposée avec la demande).

La présente déclaration a trait à la demande internationale n° PCT/FR03/02048..... (si la déclaration est remise en vertu de la règle 26ter).

Par la présente, je déclare que mon domicile, mon adresse postale et ma nationalité sont tels qu'indiqués près de mon nom.

Par la présente, je déclare avoir passé en revue et compris le contenu de la demande internationale à laquelle il est fait référence ci-dessus, y compris les revendications de ladite demande. J'ai indiqué dans la requête de ladite demande, conformément à la règle 4.10 du PCT, toute revendication de priorité d'une demande étrangère et j'ai identifié ci-dessous, sous l'intitulé "Demandes antérieures", au moyen du numéro de demande, du pays ou du membre de l'Organisation mondiale du commerce, du jour, du mois et de l'année du dépôt, toute demande de brevet ou de certificat d'auteur d'invention déposée dans un pays autre que les États-Unis d'Amérique, y compris toute demande internationale selon le PCT désignant au moins un pays autre que les États-Unis d'Amérique, dont la date de dépôt est antérieure à celle de la demande étrangère dont la priorité est revendiquée.

Demandes antérieures :

Par la présente, je reconnais l'obligation qui m'est faite de divulguer les renseignements dont j'ai connaissance et qui sont pertinents quant à la brevetabilité de l'invention, tels qu'ils sont définis dans le Titre 37, § 1.56, du Code fédéral des réglementations, y compris, en ce qui concerne les demandes de continuation-in-part les renseignements pertinents qui sont devenus accessibles entre la date de dépôt de la demande antérieure et la date du dépôt international de la demande de continuation-in-part.

Je déclare par la présente que toute déclaration ci-incluse est, à ma connaissance, véridique et que toute déclaration formulée à partir de renseignements ou de suppositions est tenue pour véridique; et de plus, que toutes ces déclarations ont été formulées en sachant que toute fausse déclaration volontaire ou son équivalent est passible d'une amende ou d'une incarcération, ou des deux, en vertu de la Section 1001 du Titre 18 du Code des États-Unis, et que de telles déclarations volontairement fausses risquent de compromettre la validité de la demande de brevet ou du brevet délivré à partir de celle-ci.

Nom : **COURT François**
Domicile : **1, rue des Couronnes**
(ville et État (des États-Unis d'Amérique), le cas échéant, ou pays)
Adresse postale : **75020 PARIS**
FRANCE

REC'D 30 SEP 2003

WIPO PCT

Nationalité : **Française**

Signature de l'inventeur :
(si elle ne figure pas dans la requête, ou si la déclaration a fait l'objet de corrections ou d'adjonctions en vertu de la règle 26ter après le dépôt de la demande internationale. La signature doit être celle de l'inventeur, il ne peut s'agir de celle du mandataire)

Date : **8/08/03**
(de la signature qui ne figure pas dans la requête, ou de la déclaration qui a fait l'objet de corrections ou d'adjonctions en vertu de la règle 26ter après le dépôt de la demande internationale)

Nom : **BONNET Anthony**
Domicile : **14, rue du Mont Rôti**
(ville et État (des États-Unis d'Amérique), le cas échéant, ou pays)
Adresse postale : **27170 BEAUMONT LE ROGER**
FRANCE

Nationalité : **Française**

Signature de l'inventeur :
(si elle ne figure pas dans la requête, ou si la déclaration a fait l'objet de corrections ou d'adjonctions en vertu de la règle 26ter après le dépôt de la demande internationale. La signature doit être celle de l'inventeur, il ne peut s'agir de celle du mandataire)

Date : **4/07/03**
(de la signature qui ne figure pas dans la requête, ou de la déclaration qui a fait l'objet de corrections ou d'adjonctions en vertu de la règle 26ter après le dépôt de la demande internationale)

☐ Cette déclaration continue sur la feuille suivante, "Suite du cadre n° VIII.iv)".

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.